

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-154872

(P2002-154872A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テームト* (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	J 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/09		H 0 1 L 41/08	C
41/187		41/18	1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2000-348445 (P2000-348445)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成12年11月15日 (2000. 11. 15)	(72) 発明者	西田 正光 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	高橋 慶一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	100095555 弁理士 池内 寛幸 (外 5 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物及びそれを用いた圧電素子と圧電共振子

(57) 【要約】

【課題】 無鉛で、結晶粒径が小さく、機械的質係数 Q_m が大きく、しかも周波数定数が大きい圧電磁器組成物を提供する。

【解決手段】 以下(A)～(C)のいずれかの圧電磁器組成物とする。

(A) $(1-v)[(Li_{1-v}Na_v)_xNbO_3] \cdot v[Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3]$ (但し、 $0.001 \leq v \leq 0.2$ 、 $0.80 \leq v \leq 0.97$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$) で表される組成物、(B) $(1-v-x)[(Li_{1-v}Na_v)_xNbO_3] \cdot xLMnO_3 \cdot v[Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3]$ (但し、 $0.001 \leq v \leq 0.2$ 、 $0.80 \leq v \leq 0.97$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ 、LはY、Er、Ho、Tm、Lu及びYbからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素) で表される組成物、(C) 上記の(A)と(B)のいずれかの組成物に、Mn、Cr、Coから選ばれる少なくとも1種を、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 CoO に換算して、0.01～1質量%の範囲内となるように添加した組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $(1-v)[(Li_{1-x}Na_x)NbO_3] \cdot v[Bi_{1-z}Na_{1-z}TiO_3]$ で表されることを特徴とする圧電磁器組成物。但し、 $0.001 \leq v \leq 0.2$ 、 $0.80 \leq y \leq 0.97$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ である。

【請求項2】 一般式： $(1-v-x)[(Li_{1-x}Na_x)NbO_3] \cdot xLMnO_3 \cdot v[Bi_{1-z}Na_{1-z}TiO_3]$ で表されることを特徴とする圧電磁器組成物。但し、 $0.001 \leq v \leq 0.2$ 、 $0.80 \leq y \leq 0.97$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ 、LはY、Er、Ho、Tm、Lu及びYbからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素である。

【請求項3】 Mn、Cr及びCoからなる群から選ばれる少なくとも1種を、それぞれ MnO_3 、 Cr_2O_3 、 CoO に換算して、 $0.01 \sim 1$ 質量%の範囲内で添加したことを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の圧電磁器組成物を用いた圧電素子。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の圧電磁器組成物を用いた圧電素子と容量素子よりなる圧電共振子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子、アクチュエータ、各種センサ等の圧電素子の材料として有用な圧電磁器組成物及びそれを用いた圧電素子と圧電共振子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、圧電セラミック材料として $PbTiO_3$ を主成分とする、いわゆるチタン酸鉛系セラミックス、 $Pb(Ti, Zr)O_3$ を主成分とする、いわゆるチタン酸ジルコン酸鉛系セラミックス、又は様々な複合ペロブスカイト組成物、例えば $Pb(Mg_{1-x}Nb_{2x})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1-x}Nb_{2x})O_3$ 等を何種類か固溶する多成分系圧電磁器組成物が使われてきた。これらの組成物では成分の組成比を選ぶことにより用途に応じた様々な特性の圧電磁器を得ることができる。これらの圧電セラミックスは、セラミック発振子、セラミックフィルタ、圧電ブザー、圧電点火栓、超音波振動子等に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のチタン酸ジルコン酸鉛系圧電セラミックスは、周波数定数が $2000\text{ Hz} \cdot \text{m}$ 程度と小さいため、 10 MHz 程度以上の厚み縦振動の共振子では、素子の厚みが 0.2 mm 以下になり、加工が困難であった。

【0004】また、上記の従来の材料は主成分として多量の鉛を含んでいるため、環境保護の観点から問題があ

った。

【0005】更に、従来の材料は結晶粒径が大きいため、高周波の発振子等に使用することは困難であった。

【0006】また、圧電セラミックスには、機械的質係数 Q_m （以下、「機械的Q」という。）が大きいことが望まれている。機械的Qは、振動における共振の先鋭度を表す係数で、この値が大きいほど共振曲線が鋭くなる。

【0007】そこで、本発明は前記従来の問題を解決するため、通常の焼成方法で製造が容易で、鉛を含まず、結合係数及び周波数定数が大きく、かつ結晶粒径が小さく、同時に機械的Qが大きい圧電磁器組成物及びそれを用いた圧電素子と圧電共振子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため本発明の第1の圧電磁器組成物は、一般式： $(1-v)[(Li_{1-x}Na_x)NbO_3] \cdot v[Bi_{1-z}Na_{1-z}TiO_3]$ で表されることを特徴とする圧電磁器組成物である。但し、 $0.001 \leq v \leq 0.2$ 、 $0.80 \leq y \leq 0.97$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ である。

【0009】また、本発明の第2の圧電磁器組成物は、一般式： $(1-v-x)[(Li_{1-x}Na_x)NbO_3] \cdot xLMnO_3 \cdot v[Bi_{1-z}Na_{1-z}TiO_3]$ で表されることを特徴とする圧電磁器組成物である。但し、 $0.001 \leq v \leq 0.2$ 、 $0.80 \leq y \leq 0.97$ 、 $0.98 \leq z \leq 1$ 、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ 、LはY、Er、Ho、Tm、Lu及びYbからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素である。

【0010】また、本発明の第3の圧電磁器組成物は、上記第1又は第2の本発明の圧電磁器組成物に、Mn、Cr及びCoからなる群から選ばれる少なくとも1種を、それぞれ MnO_3 、 Cr_2O_3 、 CoO に換算して、 $0.01 \sim 1$ 質量%の範囲内で添加したことを特徴とする。

【0011】また、本発明の圧電素子は、上記第1～第3のいずれかの圧電磁器組成物を用いたことを特徴とする。

【0012】また、本発明の圧電共振子は、上記第1～第3のいずれかの圧電磁器組成物を用いた圧電素子と容量素子よりなることを特徴とする。

【0013】ここで、vの範囲を $0.001 \sim 0.2$ としたのは、この範囲外では機械的Qの改善効果が十分に得られないからである。機械的Qは、発振子等の用途では挿入損失を少なくするために大きいことが好ましい。vは 0.02 以上で 0.1 以下の範囲内が特に好ましい。

【0014】また、yの範囲を $0.80 \sim 0.97$ としたのは、この範囲外では焼結性が劣るためである。yは 0.83 以上で 0.93 以下の範囲内が特に好ましい。

【0015】更に、 z の範囲を0.98~1としたのは、 z が0.98未満では機械的Qの改善効果が十分に得られないからである。

【0016】また、 x の範囲を0.001~0.05としたのは、この範囲外では機械的Qの改善効果が十分に得られないからである。 x は0.005以上で0.03以下の範囲内が特に好ましい。

【0017】また、Mn、Cr及びCoの少なくとも一種の添加量を MnO_2 、 Cr_2O_3 又は CoO に換算して、0.01~1質量%の範囲内としたのは、上記と同様、この範囲外では機械的Qの改善効果が十分に得られないからである。これらの添加量は、上記と同様に換算して0.1質量%以上で0.5質量%以下の範囲内が特に好ましい。

【0018】また、上記Lは、Y、Er及びYbからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素が更に好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の圧電磁器組成物の実施の形態を説明する。

【0020】本発明の圧電磁器組成物を作製するために、原料として Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 CoO 、 Cr_2O_3 及びMn、O₂を準備し、これらから適宜選択した原料からなる粉体を表1に示す組成比となるように秤量した。次いで、秤量した原料粉体をボールミルを用いてエタノールとともに20時間混合し、120℃で15時間乾燥させた *

*後、1000℃で2時間仮焼した。得られた仮焼体を粗粉碎した後、ボールミルを用いてエタノールとともに15時間粉碎した。120℃で15時間乾燥後、有機バインダーを加えて造粒した後、粉体を直径13mm、厚さ1mmの円板状の圧粉体に70MPaで加圧成形した。これを1000~1250℃の温度で1時間焼成した。焼成後、各組成で最大の密度の磁器を厚さ0.35mmに研磨した後、その両面にCr-Auの蒸着を施して電極を形成した。この素子を150℃のシリコンオイル中で、両電極間に4kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理を行なった。

【0021】以上の工程により作製した圧電磁器組成物について、平均結晶粒径、誘電率、厚み縦振動の電気機械結合係数 k_t 、機械的Qを測定した。その測定結果を表1に示す。なお、表中の係数(z 、 y 、 v 、 x)及び元素Lは、下記組成式に従う。

$(1-v) [(Li_{1-v}Na_v)_2NbO_5] \cdot v [Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_5]$ 、又は $(1-v-x) [(Li_{1-v}Na_v)_2NbO_5] \cdot xLMnO_3 \cdot v [Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_5]$

また、表中の添加物の欄の質量%は、組成物全体に占める添加物の含有量である。

【0022】また、表1において、*印を付した試料1は、本発明の範囲外である比較例として製造した圧電磁器組成物である。

【0023】

【表1】

試料 番号	組 成	添加物 質量%	結晶 粒径 μm	結合 係数 誘電率	結合 係数 k_t	機械的 Q
1*	0.99 0.88 - -	-	46	116	0.32	290
2	0.99 0.88 0.001 -	-	13	109	0.32	340
3	0.99 0.88 0.005 -	-	6.5	119	0.33	380
4	0.99 0.88 0.02 -	-	4.5	186	0.34	420
5	0.99 0.88 0.05 -	-	2.5	228	0.37	450
6	0.99 0.88 0.1 -	-	2.1	213	0.35	610
7	0.99 0.88 0.2 -	-	0.9	280	0.33	520
8	0.99 0.88 0.1 Y	0.001	1.6	192	0.36	740
9	0.99 0.88 0.1 Y	0.005	1.2	208	0.38	1050
10	0.99 0.88 0.1 Y	0.02	1.0	221	0.40	1100
11	0.99 0.88 0.1 Y	0.05	1.1	246	0.36	630
12	0.99 0.88 0.1 Er	0.01	1.0	223	0.40	870
13	0.99 0.88 0.1 Er	0.02	0.8	241	0.43	930
14	0.99 0.88 0.1 Ho	0.01	1.7	214	0.38	890
15	0.99 0.88 0.1 Ho	0.02	1.2	257	0.46	1110
16	0.99 0.88 0.1 Tm	0.01	1.6	222	0.43	1420
17	0.99 0.88 0.1 Lu	0.01	1.5	235	0.37	850
18	0.99 0.88 0.1 Yb	0.02	1.0	231	0.46	1030
19	1.00 0.88 0.05 -	-	2.4	209	0.33	430

5											6
20	0.98	0.88	0.05	-	-		2.1	212	0.35	520	
21	0.99	0.88	0.1	-	-	0.2MnO ₂	0.9	215	0.34	1150	
22	0.99	0.88	0.1	-	-	0.2Cr ₂ O ₃	1.3	224	0.36	850	
23	0.99	0.88	0.1	-	-	0.2CoO	1.7	237	0.40	890	
24	0.99	0.88	0.05	Y	0.02	0.2MnO ₂	1.1	171	0.41	1430	
25	0.99	0.88	0.05	Er	0.02	0.2Cr ₂ O ₃	1.0	232	0.41	1280	
26	0.99	0.88	0.05	Yb	0.02	0.2CoO	1.4	263	0.40	1320	

また、上記試料のすべてで、厚み縦振動の周波数定数Ntは2700～3200Hz・mの範囲内にあった。これは、従来のチタン酸ジルコン酸鉛系圧電セラミックスの値の約1.5倍に相当する。

【0024】表1から明らかなように、比較例(試料1)を除く試料2～26では、平均結晶粒径が13μm以下であり、且つ機械的Qが340以上である圧電磁器組成物が得られた。また、第2の発明に含まれるLMnO₃の成分を含む試料8～18では、更に結晶粒径が小さく、機械的Qが大きい。更に、上記に加えて添加物として、Mn、Cr、Coの元素を含有する試料21～26では、更に結晶粒径が小さく、機械的Qが大きい。このように、本発明によれば機械的Qが大きく、結晶粒径の小さい圧電磁器組成物を提供ができる。

【0025】なお、本発明の圧電磁器組成物は、上記の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した数値範囲、元素であれば、上記と同様、有用な効果が得られる。

【0026】上記本発明の圧電磁器組成物から分極電極を取り除いた後、更に図1のようなエネルギー閉じ込め型の共振子となるようにCr-Au電極を形成した。図1において、圧電素子1は、圧電セラミックス2と電極3とから構成されている。これにより、高周波用の圧電素子を提供することができる。

【0027】また、この圧電素子にチタン酸バリウム磁器よりなる容量素子を主として銀粉末とエポキシ樹脂よりなる導電性接着剤で接続した。これにより、圧電素子と容量素子よりなる図2に示す圧電共振子を提供することができる。図2において、圧電共振子4は、圧電セラミックス2、電極3、容量素子5及び導電性接着剤6から構成されている。ここで、容量素子の容量の温度変化率を変えると圧電共振子の温度特性を制御できる。な

お、本発明の圧電素子と圧電共振子は、厚み縦振動モードに限定されるものではなく、厚みすべりモードも含まれる。

【0028】本発明の圧電磁器組成物は、機械的Qが大きく、結晶粒径が小さいため、低損失の高周波用共振子に特に適している。周波数定数も従来のチタン酸ジルコン酸鉛系圧電磁器組成物の約1.5倍程度にも達する程度に大きいため、同じ周波数の厚み縦振動の共振子では、その厚みが従来の約1.5倍になる。このため、高周波帯域での応用については特に有用な効果が得られる。また、本発明の圧電磁器組成物は、結合係数が大きいため、加速度センサ等の各種センサー、アクチュエータ等に特に好適である。更に、本発明の圧電磁器組成物は、鉛を含まないため、環境保護の観点からも好ましい。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、無鉛であって、製造が容易であり、微小結晶粒径であり、機械的Qが大きく、周波数定数が高い圧電磁器組成物及び圧電素子と圧電共振子を提供することができ、その工業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

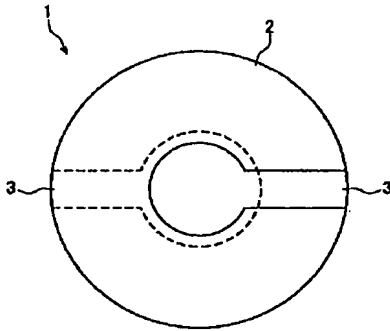
【図1】本発明の圧電素子の平面図である。

【図2】本発明の圧電共振子の断面図である。

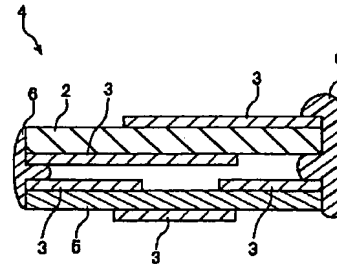
【符号の説明】

- 1 圧電素子
- 2 圧電セラミックス
- 3 電極
- 4 圧電共振子
- 5 容量素子
- 6 導電性接着剤

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 純一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA07 AA08 AA11 AA14
AA16 AA19 AA22 AA35 BA10
GA02

PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND PIEZOELECTRIC ELEMENT AND PIEZOELECTRIC RESONATOR EACH USING THE SAME

Patent number: JP2002154872
Publication date: 2002-05-28
Inventor: NISHIDA MASAMITSU; TAKAHASHI KEIICHI; KATO JUNICHI
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- international: C04B35/46; H01L41/09; H01L41/187; C04B35/46; H01L41/09; H01L41/18; (IPC1-7): C04B35/46; H01L41/09; H01L41/187
- european:
Application number: JP20000348445 20001115
Priority number(s): JP20000348445 20001115

Report a data error here

Abstract of JP2002154872

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lead-free piezoelectric porcelain composition having a small grain diameter, a high mechanical quality factor Q_m and a high-frequency constant. **SOLUTION:** The piezoelectric porcelain composition is (A) a composition of the formula $(1-v) [(Li_{1-y}Na_y)zNbO_3] \cdot v [Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3]$ (where $0.001 \leq v \leq 0.2$, $0.80 \leq y \leq 0.97$ and $0.98 \leq z \leq 1$), (B) a composition of the formula $(1-v-x) [(Li_{1-y}Na_y)zNbO_3] \cdot xLMnO_3 \cdot v[Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3]$ (where $0.001 \leq v \leq 0.2$, $0.80 \leq y \leq 0.97$, $0.98 \leq z \leq 1$, $0.001 \leq x \leq 0.05$ and L is at least one metal element selected from the group consisting of Y, Er, Ho, Tm, Lu and Yb) or (C) a composition obtained by adding 0.01-1 mass% (expressed in terms of MnO_2 , Cr_2O_3 and CoO) at least one selected from Mn, Cr and Co to the composition (A) or (B).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide